

鑄鉄の高温酸化過程に関する研究

著者	渡辺 融
号	200
発行年	1973
URL	http://hdl.handle.net/10097/11149

氏 名 (本籍)	わたなべあきら 渡 辺 融 (東京都)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 第 2 0 0 号
学位授与年月日	昭 和 4 8 年 1 0 月 3 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	昭和 3 2 年 3 月 東北大学工学部金属工学科卒業
学 位 論 文 題 目	鋳鉄の高温酸化過程に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 大平 五郎 教授 末高 治 教授 西沢 泰二 教授 音谷 登平

論 文 内 容 要 旨

鋳鉄はインゴットケース，分塊圧延用ロールなど耐熱性を要求される分野においても大量に利用されるので，耐熱性の重要な因子である耐酸化性に関する報告も少なくない。しかし，その多くは高温酸化時における酸化増量に関する問題が扱われるのみで，同時に進行する脱炭，生成被膜，酸化機構などに関する報告は数少ない。

本研究の対象とした鋳鉄は通常の合金と異なり，炭素鋼，タングステンカーバイドなどの金属一炭素合金と同様に高温酸化時には固体酸化物以外に気体酸化物である CO または CO₂ の生成がある。しかし，この脱炭反応が金属基地の高温酸化過程をどのように変化させ，また，生成被膜の構造にどのような影響を与えるかという問題に関する研究は，これらが実用材料として極めて重要な役割を持つにも拘らず，少ない。

鋳鉄は通常、多量の炭素を含み、しかも、その大部分が黒鉛として組織に分布する点、炭素鋼より複雑な合金であり、解析困難な材料であるが、炭素が量的に多いことは高温酸化に及ぼす脱炭の影響を調べるのに好適と云える。

したがって、本研究は

- i) 鋳鉄の金属基地の高温酸化過程に及ぼす脱炭反応の役割
- ii) 高温酸化時生成する鋳鉄の酸化被膜の構造

を調べることを主な目的とした。

酸化時に生成する被膜中の合金元素の分布を調べることは、その機構を知る上に必須の条件である。このため主たる研究手段としてX線マイクロアナライザ(EPMA)を利用したが、始めに軽元素の定量分析の困難さを除くための検討を行ない、第1章にこれを記述した。

軽元素の特性X線の強度は他の条件が同一であれば、加速電圧に対して最大値を取る。この最大値を与えときの加速電圧値 V_G はX線の原子番号 Z と試料の質量吸収係数 (μ/ρ) に対して次の関係にあることを明らかにした。

$$V_G = -a \cdot \log(\mu/\rho) + b \quad \text{ここで、} a, b \text{ は } Z \text{ の一次関数である。}$$

ついで酸素の特性X線 $OK\alpha$ の発生関数を $CuK\alpha$ のそれを基にして求めた。酸素を含めて軽元素の特性X線の発生関数の加速電圧依存性は重元素のそれとは異なり、加速電圧の低下に従い試料表面近傍における発生関数の最大値は増加することを明らかにした。軽元素特性X線強度の特異な加速電圧依存性はこの発生関数の形態変化および質量吸収係数の値より説明できた。

さらに、酸化物からの $OK\alpha$ について V_G を測定し、前述の式より逆に従来求められていなかった高原子番号元素の質量吸収係数 (μ/ρ) を求め、 (μ/ρ) の原子番号による変化の様相を明らかにした。

その他、酸化物として存在する場合の軽元素の分析時の諸条件を明らかにし、従来の補正法の適否を検討した。以上の諸結果を基にして次章以下の分析条件を定めた。

鋳鉄は元来、多成分系の合金であり、その酸化挙動は複雑多岐であると予想された。そこで、現象が単純化して生ずるように、鋳鉄の基幹となる二つの二元系合金、すなわち、 $Fe-C$ 系合金と $Fe-Si$ 系合金、さらに炭素鋼 $Fe-C-Si$ 系合金の酸化過程を検討し、これを第2章に述べ、第3章で記述した鋳鉄の酸化過程の解釈の一手段とした。

$Fe-C$ 合金においては炭素の含有による酸化被膜中の高級酸化物の比率の増加の様相を確認し、一方、 $Fe-Si$ 合金においては酸化被膜中への Si の濃縮の程度、被膜の内、外層の生成量の問題を検討した。さらに $Fe-C-Si$ 合金においての実験より、脱炭反応が生じる場合の保護被膜の破壊過程についての考察を行った。

鋳鉄の材料としての性質は主としてその黒鉛組織に依存する。そこで、片状黒鉛組織と球状黒

鉛組織の各々の試料を高温において酸化させ、両者間の酸化反応の量的な差異、生成被膜の内容の本質的な相違を明らかにし、これを第3章に述べた。

高温酸化時における鑄鉄の脱炭反応量は大きく、従って重量法によって調べた試料の重量増減は必ずしも金属基地の酸化の程度を意味しない。したがって、脱炭量を測定することにより、始めて金属基地の耐酸化性の良否を論ずることができる。そこで、試料の重量変化を連続的に調べると同時に、併せて脱炭量を測定した。

本研究で用いた試料の化学組成はいずれの場合も通常市販品と同程度のもので、C 3.4 %、Si 1.8 % の近傍のものである。しかし、Si 量の影響を調べるために、6 % 程度の Si 量の試料についても検討した。実験の温度範囲は 650 °C 以上で、酸化雰囲気は酸素とアルゴンの混合気流中で、全圧は 1 atm とし、酸素圧は 0.1 atm 以上とした。なお、酸化時間は条件によるが 8 時間程度とした。

得られた金属基地の酸化曲線および脱炭曲線はいずれの場合も放物線則、直線則などは従わない。

黒鉛組織の違いを問わず、炭素の酸化が金属基地のそれに比して優先するため、実験終了後の試料はすべて脱炭している。しかし、700 °C 以上の場合では脱炭量と金属基地の酸化に消費された酸素量の比率の温度依存性は黒鉛組織により大きく変化し、片状組織の場合には温度の上昇はこの比率の低下をもたらすが、球状組織の場合では全く逆の傾向を示す。

球状組織の試料で、雰囲気酸素圧を 0.1 ~ 1.0 atm で変化させると、金属基地の酸化は強い酸素圧依存性を示すのに対し、脱炭速度は酸素圧に殆んど左右されない。これは黒鉛が脱炭する場合には金属基地に再固溶することによる。そこで、黒鉛を主とした脱炭反応が黒鉛の金属基地への再溶出と炭素の試料内における拡散の両過程により複合律速されるものとして、脱炭曲線を解析して、黒鉛の溶出速度定数およびその活性化エネルギーを求めた。

得られた酸化被膜の密着性は脱炭が激しいには拘らず比較的良い。これは黒鉛の酸化によって出来た空隙が金属基地の酸化物への変化に際する体積増加による応力を緩和すること、片状黒鉛の場合には後に述べるような黒鉛形状の特殊な酸化物が生成して、酸化物被膜と金属基地にまたがるためと思われる。

酸化被膜はもとの試料表面を境として、鉄酸化物のみよりなる外層と合金元素 Si の酸化物を含有する内層に大別される。

酸化被膜外層は純鉄の高温酸化に際して生成する酸化層とは異なり、被膜全体に占める高級酸化物の割合が高く、また、最内層における Fe_3O_4 の析出が著しいのが特徴である。

酸化被膜内層中の Si 酸化物の濃度の変化は金属基地のそれに比較して大きく、さらに Si の富化が認められるが、この富化は内部の金属基地より拡散してきた Si によるものではなく、単

に外層を形成した Fe に対応する Si が被膜—金属基地界面に残存したことによるもので、本質的に富化が行なわれたものではないことが分析の結果判った。

片状黒鉛組織の場合の被膜内層には黒鉛形状の特異な酸化領域が存在し、この部分における $Si\ K\alpha$ 線の強度に2つのピークが認められる。このことは黒鉛がガス状酸化物として系外に出た後、この部分が反応前の試料表面と似た環境におかれたことを意味しており、外層に酸化物が存在しても内層—金属基地界面に気体酸素が存在することを示している。

球状黒鉛組織の試料では、高酸素圧の場合、金属基地の酸化が早く進行するので、黒鉛粒径が大きいときには、黒鉛は被膜内に残存し、そこで脱炭が進行することとなり、形成された空隙は酸化物により充填される。したがって、この部分の化学組成は外層の酸化物と全く同一である。

被膜の内層、外層の生成量の温度依存性は異なり、球状組織の試料では内層のそれがかなり小さいことが認められた。

これらの諸結果より、鑄鉄の高温酸化機構を論じ総括とした。鑄鉄の高温酸化においては脱炭反応による酸化被膜における空隙の生成が本質的な要因であると推論された。

審 査 結 果 の 要 旨

鋳鉄は鋳型，ロールなど耐熱性を要する部分に広く使われるので耐酸化性に関する研究も少ないが，それらはほとんど酸化増量の測定を主にしている。元来，鋳鉄は高温酸化に際しては脱炭を伴い，複雑な酸化過程を示すもので，その機構等に関する研究はほとんどない。本論文はこれに関して酸化被膜の構造等の研究からその酸化機構を解明しようとしたもので全編4章から成っている。

第1章はX線マイクロアナライザーによる酸化物の分析についての研究結果である。酸化被膜中の合金元素の分布を知るには，酸素，炭素等の軽元素の分析法を確立しなければならなかったので，著者はまず軽元素の特性X線強度に最大値を与えるときの加速電圧 V_G は特性X線の原子番号 Z と試料の質量吸収係数 (μ/ρ) に対し $V_G = -a \log(\mu/\rho) + b$ の関係にあることを明らかにした。ここに a ， b は Z の一次関数である。ついで種々の酸化物からの $OK\alpha$ についての V_G の測定から，従来求められなかった高原子番号元素の質量吸収係数を求めた。また酸化物として存在する軽元素の分析に関してそれぞれに適応する条件を明らかにして従来の補正法を検討した結果を示している。

第2章では鋳鉄の基礎になる $Fe-C$ 系および $Fe-Si$ 系合金の高温酸化についての研究結果を述べている。 $Fe-C$ 合金では炭素の含有によって酸化被膜中の高級酸化物の比率が増加することを確認し， $Fe-Si$ 合金では酸化被膜中への Si の濃縮の程度，被膜内外層の生成に対する酸素圧の依存性を検討した。

第3章は鋳鉄の高温酸化の研究結果である。金属基地の酸化曲線，脱炭曲線はいずれも放物線則，直線則に従わない。これは片状黒鉛鋳鉄では脱炭が酸素と黒鉛片との直接反応によって起るのに対し，球状黒鉛鋳鉄では黒鉛が金属基地に溶出したのち拡散によって脱炭するためである。酸化被膜はもとの試料表面を境として鉄酸化物のみからなる外層と合金元素 Si の酸化物を含有する内層に大別される。外層は純鉄の場合にくらべて高級酸化物の割合が高く，内層では Si の富化が認められるが，これは外層形成のため拡散した Fe に由来するものである。これらの諸結果から鋳鉄の高温酸化機構を推論した。

第4章では SO_2 中における酸化挙動を酸化被膜中の硫化物分布の測定によって調べ，前章での推論が正しいことを裏づけた。

最後にこれらをまとめて総括としている。

以上要するに本論文は鋳鉄の高温酸化に関して，同時に進行する脱炭反応を考慮の上，生成被膜の詳細な研究によって酸化機構の解明に新たな知見を加えたもので，得られた結果は金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。